

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-276558

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 10 月 22 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 C 1/05			B 4 1 C 1/05	
G 0 3 F 7/00	5 0 3		G 0 3 F 7/00	5 0 3
7/038	5 0 5		7/038	5 0 5
7/20	5 0 5		7/20	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平7-330618	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成 7 年 (1995) 12 月 19 日	(72) 発明者	小林 史和 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-18120	(72) 発明者	水谷 一良 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(32) 優先日	平 7 (1995) 2 月 6 日	(72) 発明者	青島 桂太郎 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外 6 名)

(54) 【発明の名称】 ネガ型画像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 露光光源の発光波長に依存せずに、特に近赤外から赤外（熱線）領域の光で記録可能なネガ型画像記録材料を提供すること。

【解決手段】 光を吸収し熱を発生する物質、水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂及び、分子内に 4～8 個のベンゼン核、少なくとも 1 個のフェノール性水酸基並びに少なくとも 2 個の式 (I) で表わされる基を有するフェノール誘導体を含むネガ型画像記録材料。



(式中、R¹ は水素原子、アルキル基またはアシル基を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光を吸収し熱を発生する物質、水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂及び、分子内に 4～8 個のベンゼン核、少なくとも 1 個のフェノール性水酸基並びに少なくとも 2 個の式 (I) で表わされる基を有するフェノール誘導体を含有することを特徴とするネガ型画像記録材料。



(式中、 R^1 は水素原子、アルキル基またはアシル基を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる画像記録材料に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとしては、①電子写真法によるもの、②Ar レーザによる露光と後加熱の組み合わせによる光重合系、③感光性樹脂上に銀塩感材を積層したもの、④シルバーマスタータイプのもの、⑤放電やレーザ光によりシリコンゴム層を破壊することによるもの等が提案されている。①の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等処理が煩雑であり、装置が複雑で大がかりなものになる。②の方法では後加熱工程を要するほか、高感度な版材を要し、明室での取扱いが難しくなる。③、④の方法では銀塩を使用するため処理が煩雑になり、コストが高くなる欠点がある。また、⑤の方法は比較的完成度の高い方法であるが、版面に残るシリコン滓の除去に問題点を残している。一方、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ、半導体レーザは高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。しかし、実用上有用な多くの感光性画像記録材料は、感光波長が 450nm 以下であるため、これらのレーザでは画像記録ができない。このため、露光光源の波長に依存せず記録可能な画像記録材料が望まれている。

【0003】露光光源の波長に依存せず記録可能な技術として、特開昭 52-113219 号公報には、光及び熱で分解する化合物（例えばジアゾニウム化合物）と、光を吸収し熱に変えることのできる物質粒子と、結着剤とから成るポジ型画像記録材料が開示されている。これは熱によってジアゾニウム化合物を分解し画像を記録するものである。また、特開昭 58-148792 号公報には、熱可塑性樹脂粒子と、光-熱変換物質と、光架橋性物質（例えばジアゾニウム化合物）を主成分とするポ

ジ型感光感熱記録材料が開示されている。この場合、熱により熱可塑性樹脂粒子が画像を形成し、更に光架橋性物質が光により直接分解することを利用し画像の耐久性を向上させるものである。直接製版は、レーザ光源のビームをスキャンさせて書き込むが、ネガ型の材料の方が書き込み時間が短縮できるので好ましい。しかし、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ、半導体レーザ（熱モード）を用いて熱で記録することのできるネガ型画像記録材料で良好な記録性を持つものはこれまでに知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、露光光源の発光波長に依存せずに記録可能なネガ型画像記録材料を提供することであり、特に近赤外から赤外（熱線）領域の光で記録可能なネガ型画像記録材料を提供することである。更に本発明の目的は、近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ、半導体レーザ（熱モード）を用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能であり、さらに従来の処理装置や印刷装置をそのまま利用できるヒートモード書き込み型ダイレクト製版用ネガ型平版印刷版を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的は下記 (1) に示す本発明の構成により達成できる。

(1) 光を吸収し熱を発生する物質、水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂及び、分子内に 4～8 個のベンゼン核、少なくとも 1 個のフェノール性水酸基並びに少なくとも 2 個の式 (I) で表わされる基を有するフェノール誘導体を含有することを特徴とするネガ型画像記録材料。



(式中、 R^1 は水素原子、アルキル基またはアシル基を示す) 更に、本発明の好ましい実施形態として下記

(2)～(12) のものが挙げられる。

(2) 光を吸収し熱を発生する物質、水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂及び、分子内に 4～8 個のベンゼン核、少なくとも 1 個のフェノール性水酸基並びに少なくとも 2 個の式 (I) で表わされる基を有するフェノール誘導体を含有することを特徴とするネガ型画像記録材料であって、水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂が、フェノール性水酸基またはオレフィン性不飽和結合を有する樹脂であることを特徴とするネガ型画像記録材料。

【0006】(3) 支持体上に赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質、水不溶かつアルカリ水可溶性でフェノール性水酸基またはオレフィン性不飽和結合を有する樹脂及び、分子内に 4～8 個のベンゼン核、少なくとも 1 個のフェノール性水酸基並びに少なくとも 2 個の式 (I) で表わされる基を有するフェノール誘導体を含有することを特徴とするネガ型画像記録材料。

(4) 赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質として染料を用いる上記(3)の画像記録材料。

(5) 赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質として顔料を用いる上記(3)の画像記録材料。

(6) 赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質としてカーボンブラックを用いる上記(3)の画像記録材料。

【0007】(7) 水不溶かつアルカリ水可溶性でフェノール性水酸基またはオレフィン性不飽和結合を有する樹脂としてノボラック樹脂を用いる上記(3)の画像記録材料。

(8) 水不溶かつアルカリ水可溶性でフェノール性水酸基またはオレフィン性不飽和結合を有する樹脂としてアリル基を有するアクリル樹脂を用いる上記(3)の画像記録材料。

(9) 水不溶かつアルカリ水可溶性でフェノール性水酸基またはオレフィン性不飽和結合を有する樹脂としてフェノール性水酸基を有するアクリル樹脂を用いる上記(3)の画像記録材料。

(10) 支持体としてポリエステルフィルムを用いる上記(3)の画像記録材料。

(11) 支持体としてアルミニウム板を用いる上記(3)の画像記録材料。

(12) 上記(3)のネガ型画像記録材料を、赤外光もしくは近赤外光を発するレーザを用いて露光し、その後アルカリ水で現像することを特徴とするネガ型画像記録方法。

(13) 上記(3)で式(I)中の R^1 がアルキル基であることを特徴とするネガ型画像記録方法。

(14) 上記(3)で式(I)中の R^1 がメチル基であることを特徴とするネガ型画像記録方法。

(15) 上記(3)のネガ型画像記録材料を、赤外光もしくは近赤外光を発するレーザを用いて露光し、さらに加熱処理をした後、アルカリ水で現像することを特徴とするネガ型画像記録方法。

【0008】本発明者らは鋭意研究を進めた結果、分子内に4~8個のベンゼン核と少なくとも1個のフェノール性水酸基及び少なくとも2個の式(I)で表わされる基を有することを特徴とするフェノール誘導体を、水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂及び、光を吸収し熱を発生する物質と併用することにより、露光光源の波長に依存しない、特に近赤外光から赤外光でも記録可能なネガ型記録材料が得られることを見出し、本発明に到達した。本発明は、露光によるエネルギーを熱エネルギーに変換し、発生した熱エネルギーによりフェノール誘導体による縮合反応を起こさせて画像記録するものである。本発明においては、分子内に4~8個のベンゼン核を有するフェノール誘導体を用いることにより、分子内に1~3個のベンゼン核しか有しないフェノール誘導体を用いた場合に比べて高感度になり、かつ露光部の膜強度が

高くなるという利点を有する。また、分子内に9個以上のベンゼン核を有するフェノール誘導体を用いた場合には、現像性が低下し汚れやすいという問題が生じるため好ましくない。

【0009】本発明において、フェノール誘導体が、2個以上のフェノール性水酸基を有すると、露光後の現像性の点で好ましく、また、式(I)で表わされる基を4個以上有すると露光部の膜強度が高くなり好ましい。本発明において、光を吸収し熱を発生する物質が、赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質であると、熱モードでの記録を良好にすることができ好ましい。本発明において、赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質が染料であると露光後の現像性の点で好ましく、また、赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質が顔料であると感度が良好となり好ましく、更にまた、赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質がカーボンブラックであると吸収波長域が広く且つ感度が高い点で好ましい。

【0010】本発明において、支持体としてポリエステルフィルムを用いると軽量である点で好ましく、またアルミニウム板を用いると寸度安定性が良好であるので好ましい。本発明のネガ型画像記録材料は、赤外光もしくは近赤外光を発するレーザを用いて露光し、その後アルカリ水で現像するネガ型画像記録方法に使用されるのが好ましい。本発明のネガ型画像記録材料の好ましい例は、ネガ型感熱性平版印刷版であり、また、ヒートモード書き込み型ダイレクト製版用ネガ型平版印刷版である。ヒートモード書き込みとは、適当な熱線源を用い、デジタルデータを基にこの熱線源を制御し、画像記録材料へ記録することである。この際の熱線源としては、ファクシミリ等に使用されているサーマルヘッドや赤外光もしくは近赤外光を発するレーザがあるが、サーマルヘッドを用いた場合は画像の解像力が低いため、ダイレクト製版用としては、赤外光もしくは近赤外光を発するレーザが好ましい。

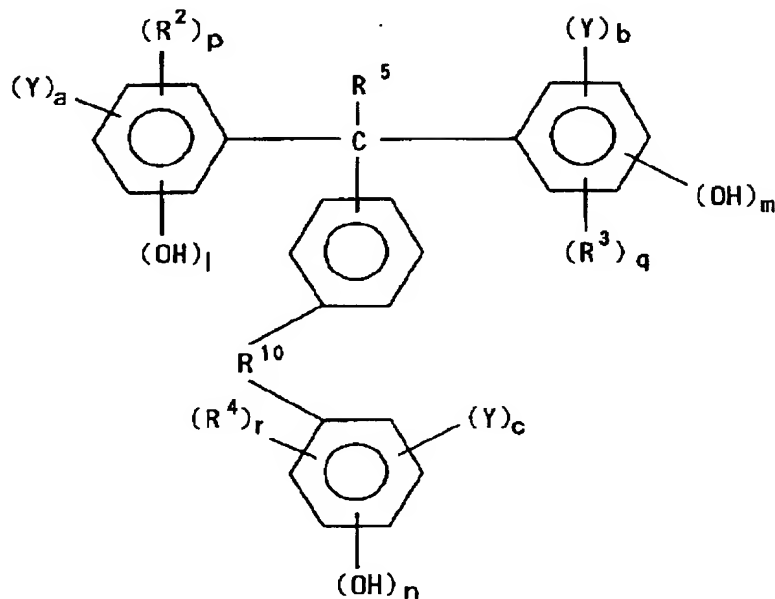
【0011】本発明は、光-熱変換物質により光を熱に変え、発生した熱により架橋反応を起こすものである。基本的には感光性記録材料であると言える。ところが、本発明で使用される好ましい光は、紫外線、可視光線、赤外線であり、この内、赤外線は一般に熱線とも呼ばれており、赤外線で本発明の記録材料に記録を行なう場合、本発明の記録材料は感熱性記録材料とも言える。以下、本発明を詳細に説明する。前記式(I)の R^1 において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基もしくはt-ブチル基のような炭素数1~4のアルキル基が、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、バネリル基が好ましい。又、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、ヒドロキシエチル基、ヒド

ロキシプロピル基などの炭素数 1~4 の置換アルキル基を用いることもできる。

【0012】本発明に使用するフェノール誘導体は、公知のフェノール化合物、例えば、特開平 1-289946号、特開平 3-179353号、特開平 3-200252号、特開平 3-128959号、特開平 3-200254号、特開平 5-158233号、特開平 5-224409号に記載されているフェノール化合物と、ホルムアルデヒドとを強アルカリ性媒体中で約 0~80℃、好ましくは 10~60℃の温度で 1~30 時間反応させることにより R¹ = H のものが得られる。その後、さらに酸性条件下、炭素数 1~4 のアルコール、置換アルコール、酸ハライド、又は酸無水物と、0~80℃で、1~30 時間反応させることにより、R¹ = アルキル、アシルのものが得られる。アルコール、置換アルコールと反応させる際の温度は、20~80℃が好ましく、酸ハライド又は酸無水物と反応させる際の温度は、0~30℃が好ましい。

10

*



(II)

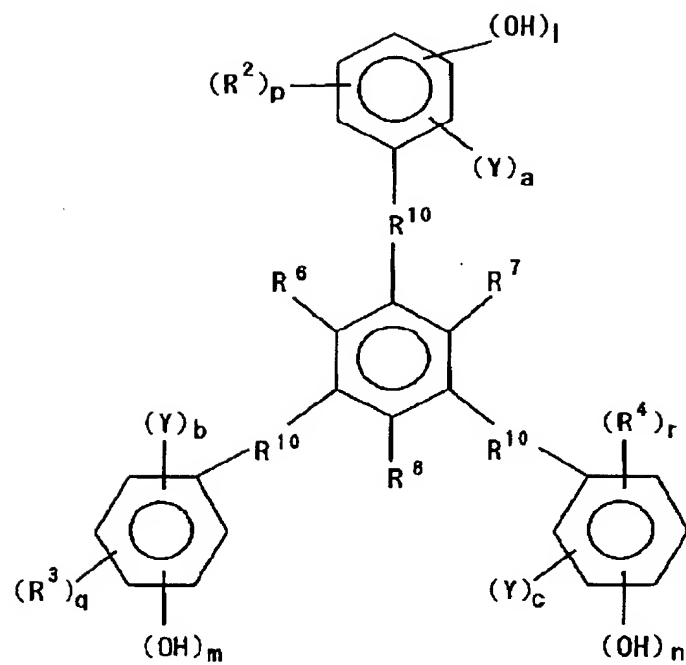
*【0013】本発明に使用するフェノール誘導体の具体例としては、下記一般式 (II) ~ (IX) で表わされる化合物が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。これらのフェノール誘導体は、単独で用いてもよく、二種以上混合して用いてもよいが、その際の使用量は、感光性組成物中、0.2~60重量%、好ましくは0.5~20重量%である。また、ベンゼン核が 1~3 個で、フェノール性ヒドロキシル基と式 (I) で表わされる基を有する化合物は、着肉性、現像許容性の低下を招くため、本発明の感光性組成物はこれらの化合物を実質的に含まないことが望ましい。より具体的には、感光性組成物に対して 5 重量%以下であることが望ましく、更に好ましくは 3 重量%以下であり、最も好ましくは 0 重量%である。

【0014】

【化1】

【0015】

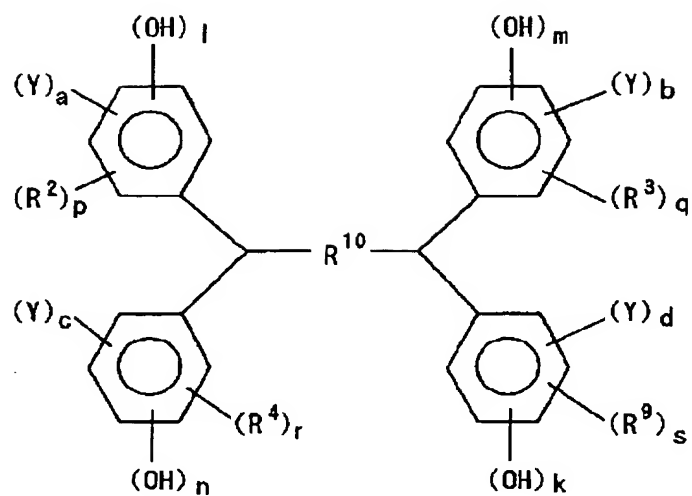
【化2】



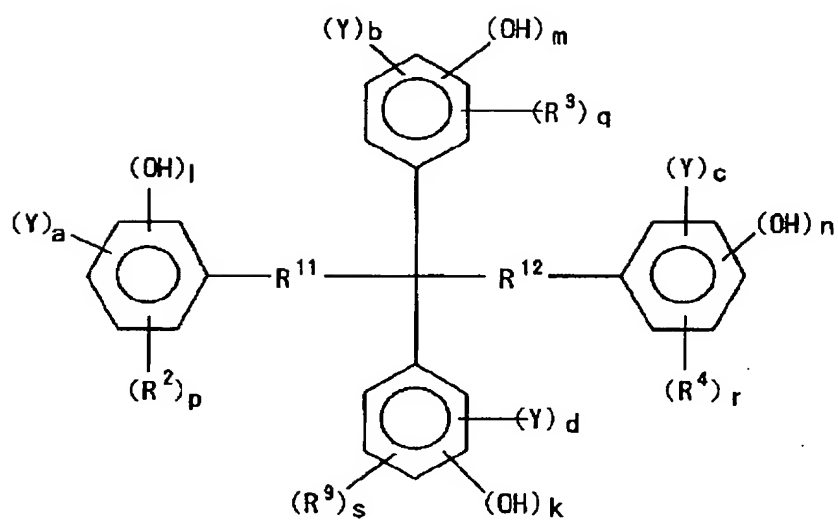
(111)

【化 3】

【0016】



(IV)

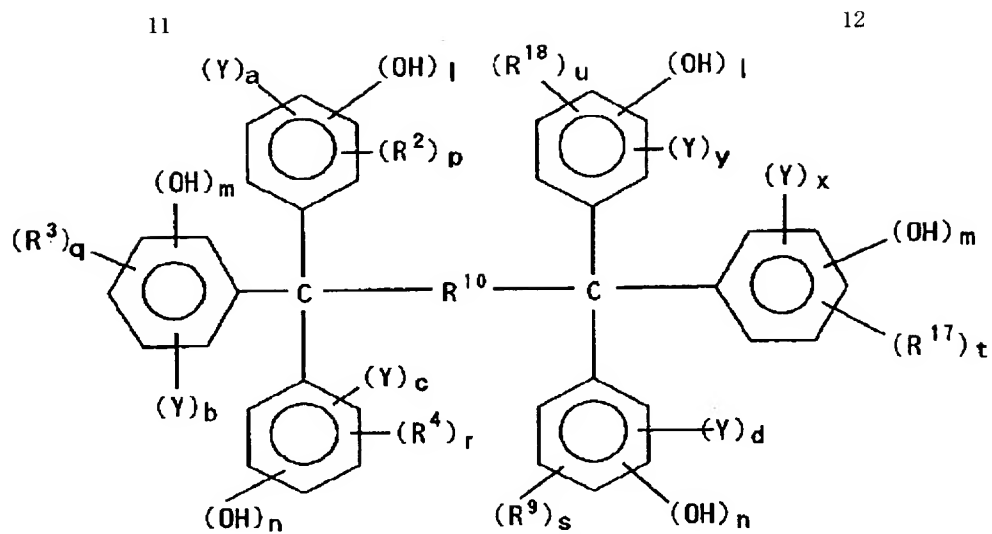


(V)

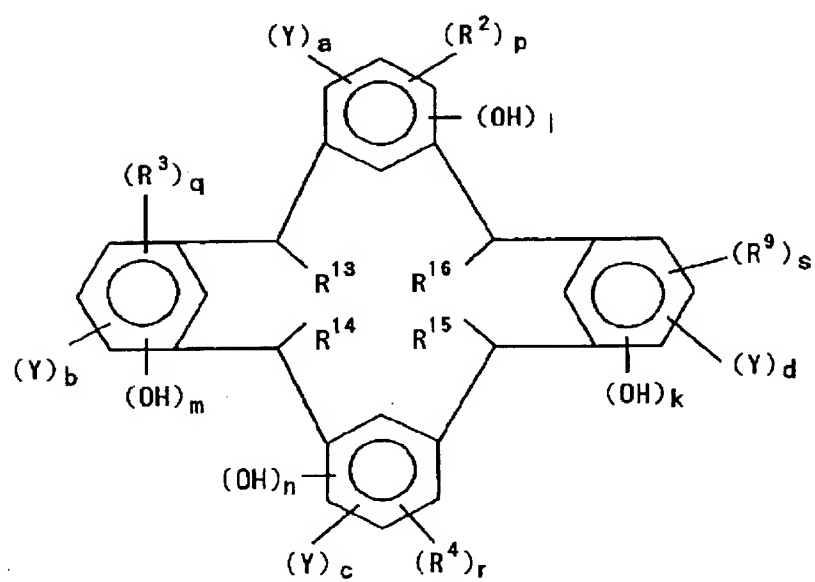
【0017】

【化4】

(7)



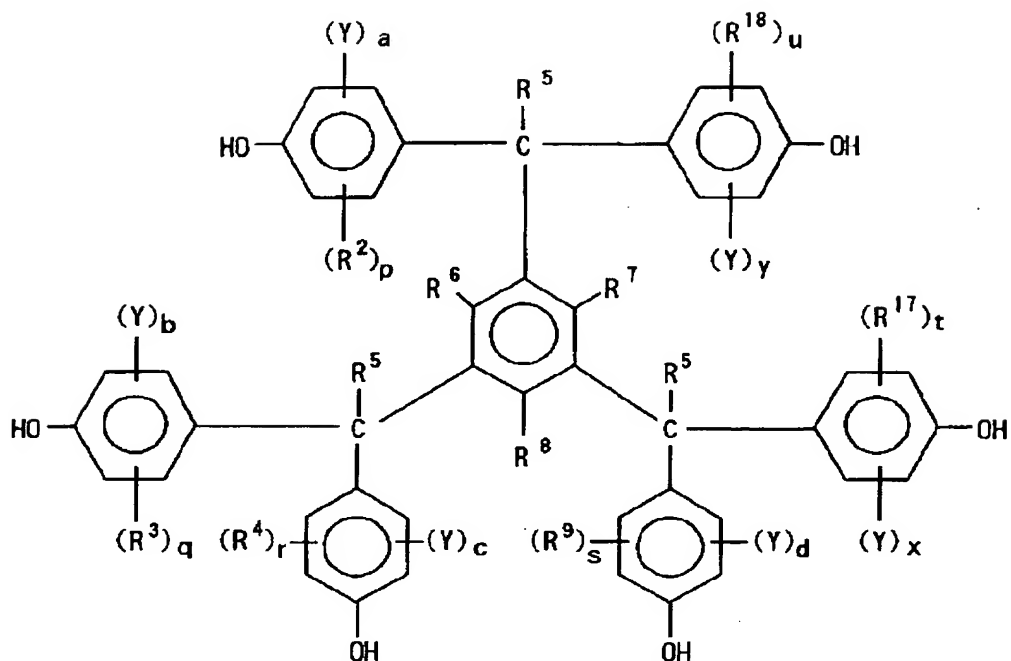
(VI)



(VII)

【0018】

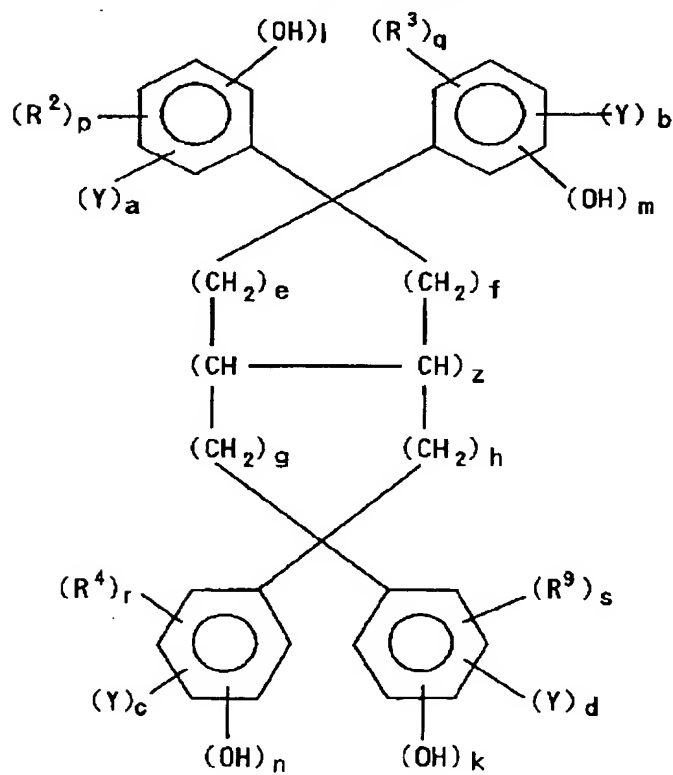
【化5】



(VIII)

【0019】

* * 【化6】



(IX)

【0020】式中、 $R^2 \sim R^4$ 、 R^9 、 R^{17} 、 R^{18} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を

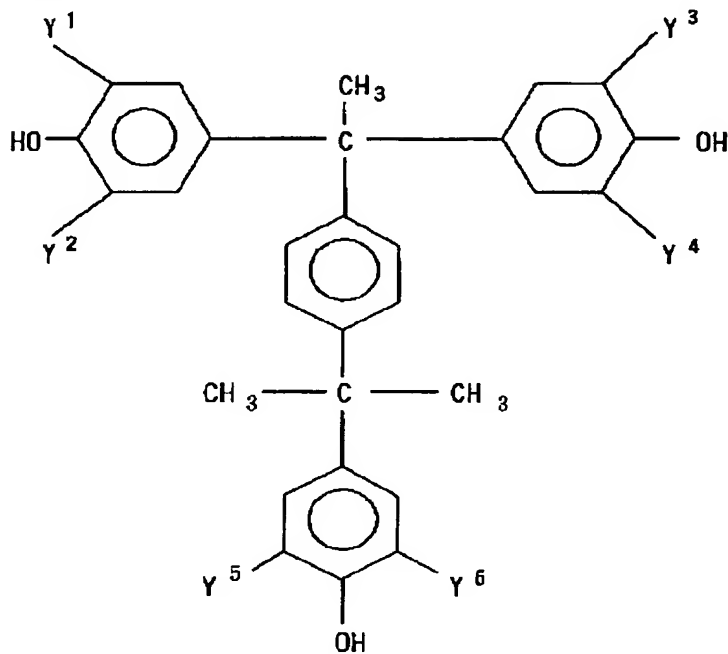
示し、 R^5 、 $R^{13} \sim R^{16}$ は水素原子又はアルキル基を示し、 $R^6 \sim R^8$ は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル

基を示し、 $R^{10} \sim R^{12}$ は、単結合、置換基を有してもよいアルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、アミド結合、又はそれら二種以上の組み合わせを示し、Yは一般式(I)で表わされる基を示し、a、b、c、d、x、yは、0～3の整数を示すが、 $a+b+c+d+x+y$ は2～16の整数であり、k、l、m、n*

*は0～3の整数を示すが、すべてが0になることはなく、e、f、g、h、p、q、r、s、t、uは0～3の整数を示し、zは0又は1を示す。前記一般式(II)～(IX)で表わされる化合物のより具体的な例としては、例えば下記構造のものが挙げられる。

【0021】

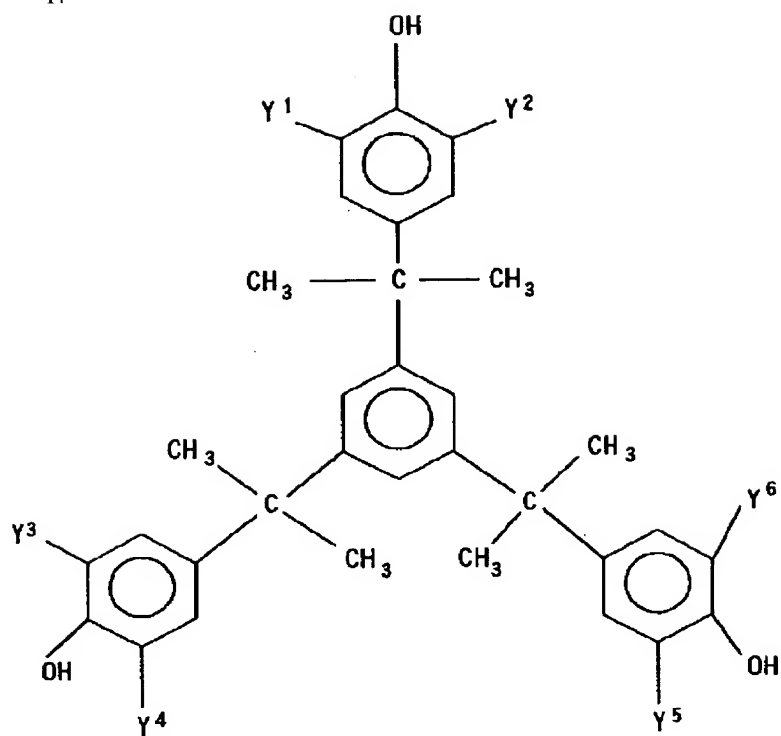
【化7】



(X)

【0022】

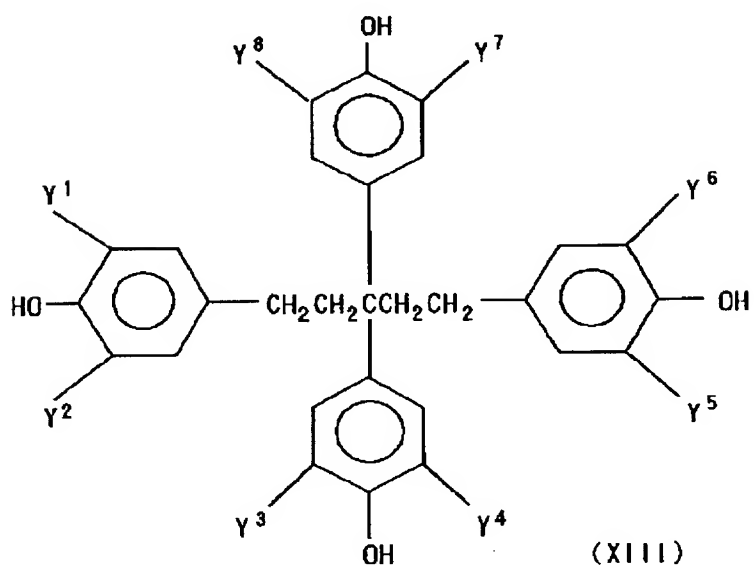
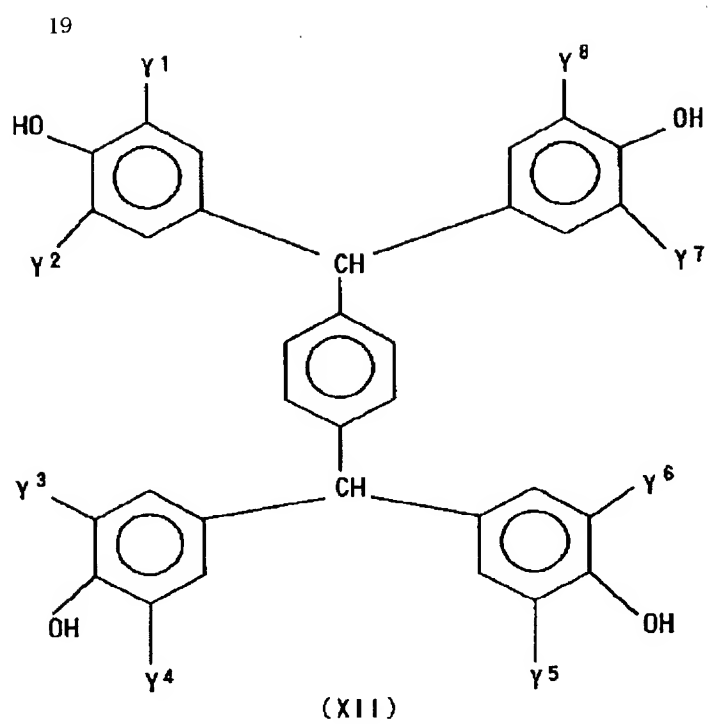
30 【化8】



(XI)

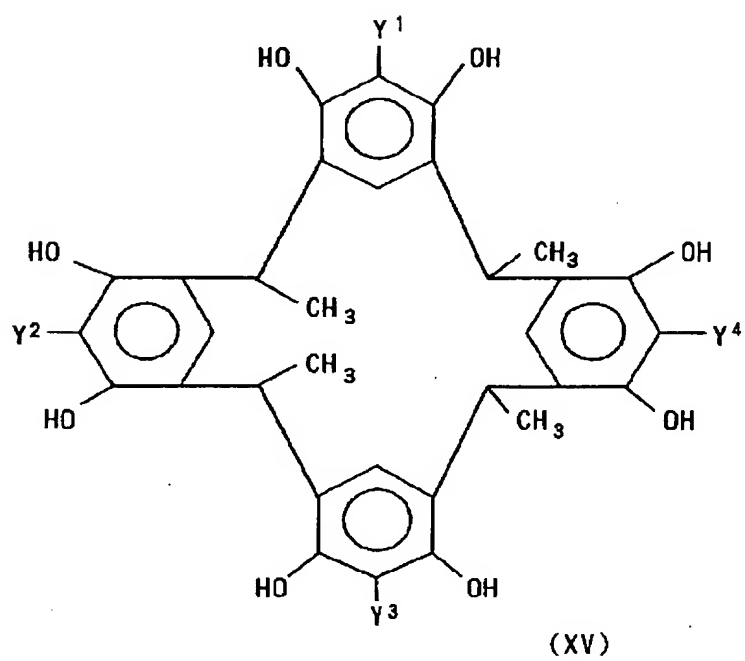
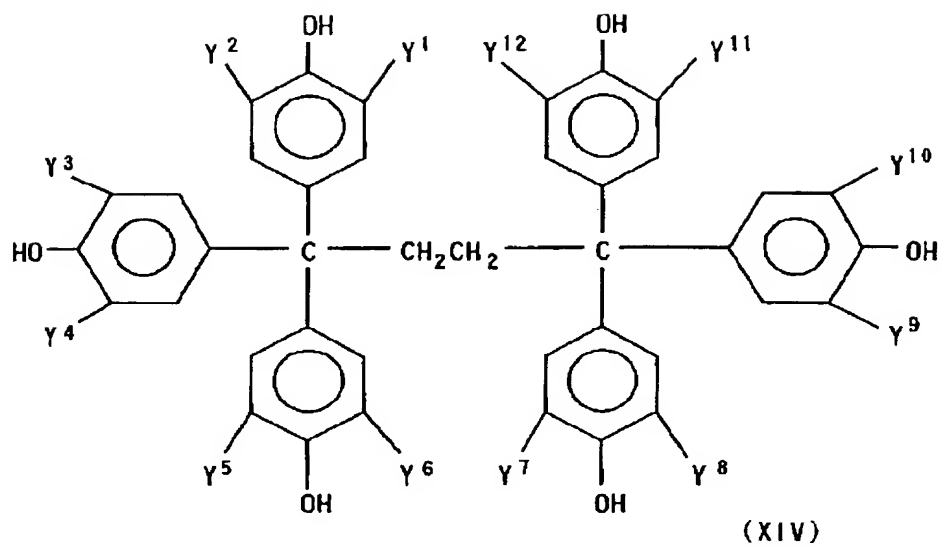
【化 9】

【 0 0 2 3 】



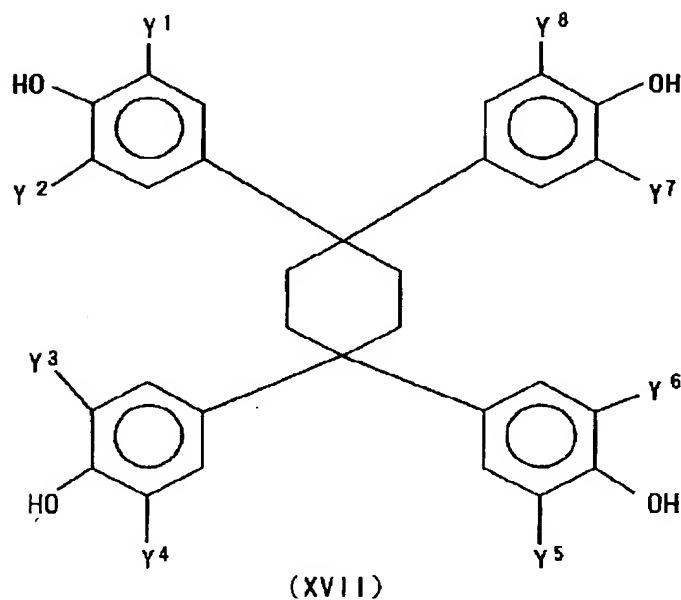
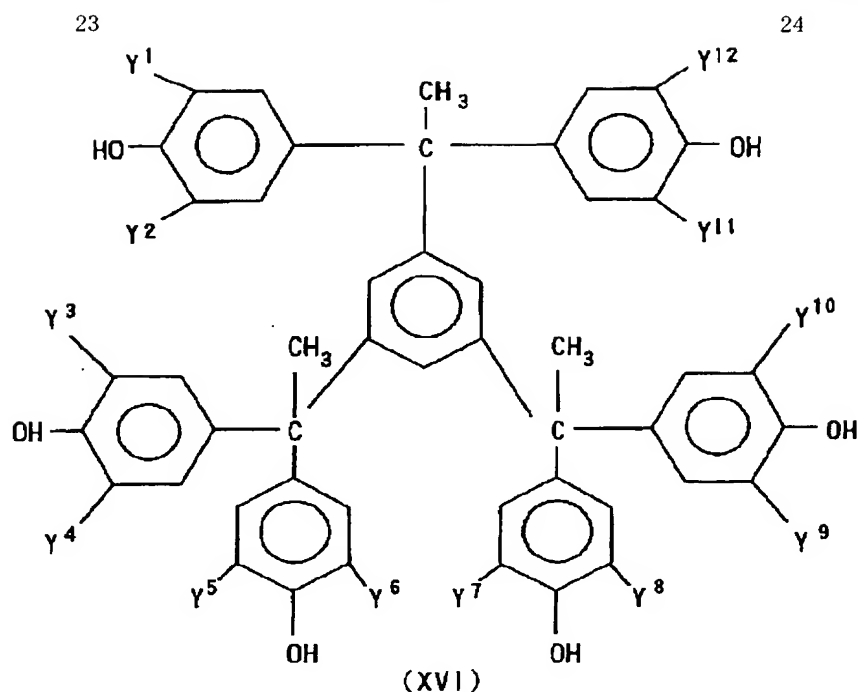
21

22



【0025】

【化11】



【0026】(式中、Y¹～Y¹²は、水素原子又は式(I)で表わされる基を示すが、各化合物中、少なくとも2個は式(I)で表わされる基を有しており、好ましくは、すべてが式(I)で表わされる基である。)本発明においては、光を吸収し熱を発生する物質として種々の顔料もしくは染料を用いることができる。顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔

料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリド系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0027】これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の

方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）および「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。顔料の粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましい。顔料を分散10する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられている公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスペーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

【0028】また、染料としては、市販の染料および文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。これらの顔料、もしくは染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが特に好ましい。赤外光、もしくは近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。

【0029】赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、同59-84356号、同59-202829号、同60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、同58-181690号、同58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、同58-224793号、同59-48187号、同59-73996号、同60-52940号、同60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。また、40米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収剤も好適に用いられる。更に、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に50

記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物は特に好ましく用いられる。また、特に好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0030】これらの顔料もしくは染料は、画像記録材料全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.5～15重量%の割合で画像記録材料中に添加することができる。添加量が0.01重量%より少ないと画像が得られず、また、50重量%より多いと印刷時非画像部に汚れを発生する。これらの染料もしくは顔料は、フェノール誘導体と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。別の層とする場合、フェノール誘導体を含む層に隣接する層へ添加するのが望ましい。次に、本発明のフェノール誘導体と組み合わせて使用する水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂について説明する。水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂としては種々の樹脂を用いることができるが、特に、フェノール性水酸基またはオレフィン性の不飽和結合を有するものが好ましい。好ましい樹脂の例としては下記のノボラック樹脂を挙げることができる。

【0031】例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*o*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/*クレゾール*（*m*-, *p*-, *o*-または*m*-/*p*-, *m*-/*o*-, *o*-/*p*-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂などのクレゾールホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。その他レゾール型のフェノール樹脂類も好適に用いられ、フェノール/*クレゾール*（*m*-, *p*-, *o*-または*m*-/*p*-, *m*-/*o*-, *o*-/*p*-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂が、好ましく、特に特開昭61-217034号公報に記載されているフェノール樹脂類が好ましい。また、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、特開昭50-55406号、特開昭51-34711号、特開昭51-36129号、特開昭52-28401号、特開昭62-38454号、西独特許3528390号、西独特許3528929号、米国特許4724195号、特開平5-230139号、特開平5-230140号、特願平6-123895号の各公報または明細書に記載されているフェノール性水酸基を有するアクリル系樹脂も用いることができる。

【0032】本発明で好ましく用いられるオレフィン性不飽和結合を有する樹脂の例としては、特公平3-63740号、米国特許3376138号、米国特許3556793号、特開昭52-988号、特公昭60-37123号の各公報または明細書に記載されているものを

挙げることができる。なお、オレフィン性不飽和結合を有する樹脂に関しては、アルカリ水現像液での現像性を向上させるために、アルカリ可溶性を有するモノマーを共重合成分として含有していることが好ましい。アルカリ可溶性基としてはpKa が1.4以下の酸性基が用いられ、例えば、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONHCO}-$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、フェノール性OH等が挙げられる。これらのアルカリ水可溶性樹脂は、重量平均分子量が500~400000で数平均分子量が200~150000のものが好ましい。かかるアルカリ水可溶性樹脂は1種類あるいは2種類以上を組み合わせて使用してもよく、全感光性組成物固形分中、5~99重量%、好ましくは30~95重量%の添加量で用いられる。

【0033】本発明の画像記録材料には更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、ラジカル重合可能なエチレン性二重結合を分子内に2個以上有する多官能モノマーを添加することができる。このような化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、シエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトールのトリ、テトラもしくはヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの多官能モノマーの添加量は、画像記録材料中30重量%以下である。また、塗布性を改良するためのアルキルエーテル類(例えばエチルセルロース、メチルセルロース)、界面活性剤類(例えばフッ素系界面活性剤)、膜の柔軟性、耐摩耗性を付与するための可塑剤(例えばトリクレジルホスフェート、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、リン酸トリオクチル、リン酸トリブチル、クエン酸トリブチル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)を添加することができる。これらの添加剤の添加量はその使用目的によって異なるが、一般には画像記録材料の全固形分に対して0.5~30重量%である。

【0034】また、露光による発熱後直ちに可視像を得るための焼出し剤として、露光による発熱によって酸を放出する化合物と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるることができる。具体的には特開昭50-36209号公報、特開昭53-8128号公報に記載されている α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや特開昭53-36223号公報、特開昭54-74728号公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げるることができる。画像の着色剤として前記の塩形成性有機染料以外の他の染料も用いることができる。塩形成性有機染料を含めて好適な染料として油溶

性染料及び塩基染料を挙げるることができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#130、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上、オリエント化学工業株式会社製)、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げるることができる。これらの焼出し剤及び染料は、画像記録材料中0~30重量%の添加量で使用される。

【0035】尚、本発明の光を吸収し熱を発生する物質により、十分な濃度の可視画像が得られる場合、このような染料は添加する必要はないが、架橋反応を促進する目的で焼出し剤(酸発生剤)のみを添加することもできる。本発明の画像記録材料は、上記各成分を溶解又は分散する溶媒を用いて支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル等があり、これらの溶媒を単独であるいは混合して使用する。また、これらの溶媒や混合溶媒に少量の水やトルエン等のフェノール誘導体や高分子化合物を溶解させない溶媒を添加した混合溶媒も適当である。尚、上記成分の溶媒中の濃度(固形分)は、1~50重量%である。

【0036】これらの溶媒に溶解または分散させた液を塗布し乾燥させる場合50℃~120℃で乾燥させることが望ましい。乾燥方法は始め温度を低くして予備乾燥した後高温で乾燥させてもよいが、適当な溶媒と濃度を選ぶことによって直接高温で乾燥させてもよいが、感熱記録材料であるため150℃以上の高温で乾燥させることは好ましくない。また、塗布量は用途により異なるが、例えば感光性平版印刷版(感熱性平版印刷版)についていえば一般的に固形分として0.5~3.0g/m²が好ましい。塗布量が少くなるにつれ感光性は大になるが、感光膜の物性は低下する。更に必要に応じて、感光膜の上にマットまたはマット層を設けても良く、また、下塗り層を設けてもよい。

【0037】また本発明の画像記録材料が塗布される支持体としては、例えば、紙、プラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネ

ートされた紙、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅等のような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、酪酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等のようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。これらの支持体のうち、ポリエステルフィルムまたはアルミニウム板を用いることが好ましく、特にアルミニウム板は寸法的に著しく安定であり好ましい。更に、特公昭 48-18327 号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

【0038】また、金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、適当な親水化処理をすることが望ましい。このような親水化処理としては、例えばアルミニウム表面を、ワイヤブラシングレイニング、研磨粒子のスラリーを注ぎながらナイロンブラシで粗面化するブラシングレイニング、ボールグレーニング等の機械的方法、HF や $AlCl_3$ 、HCl をエッチャントとするケミカルグレーニング、硝酸又は塩酸を電解液とする電解グレーニングやこれらの粗面化法を複合して行う複合グレーニングによって表面を砂目立てした後、必要に応じて酸又はアルカリによりエッチング処理し、引き続き硫酸、リン酸、蔞酸、ホウ酸、クロム酸、スルファミン酸またはこれらの混酸中で直流又は交流電源にて陽極酸化を行いアルミニウム表面に強固な不動態皮膜を設けることが好ましい。

【0039】このような不動態皮膜自体でアルミニウム表面は親水化されるが、更に必要に応じて米国特許第2,714,066 号明細書や米国特許第3,181,461 号明細書に記載されている珪酸塩処理（珪酸ナトリウム、珪酸カリウム）、米国特許第2,946,638 号明細書に記載されている弗化ジルコニウム酸カリウム処理、米国特許第3,201,247 号明細書に記載されているホスホモリブデート処理、英国特許第1,108,559 号に記載されているアルキルチタネート処理、独国特許第1,091,433 号明細書に記載されているポリアクリル酸処理、独国特許第1,134,093 号明細書や英国特許第1,230,447 号明細書に記載されているポリビニルホスホン酸処理、特公昭 44-6409 号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第3,307,951 号明細書に記載されているフィチン酸処理、特開昭 58-16893 号や特開昭 58-18291 号の各公報に記載されている親水性有機高分子化合物と 2 価の金属よりなる複合処理、特開昭 59-101651 号公報に記載されているスルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗によって親水化処理を行ったものは特に好ましい。その他の親水化処理方法としては米国特許第3,658,662

号明細書に記載されているシリケート電着を挙げることができる。

【0040】像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また g 線、i 線、Deep-UV 光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用できる。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrF エキシマレーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0041】本発明のネガ型画像記録材料の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第 3 リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第 2 リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは 2 種以上を組み合わせ用いられる。

【0042】現像液および補充液には現像性の促進や抑制、現像ガスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。これらの現像液の中で特に好ましいものとして、例えば特開昭 54-62004 号、特公昭 57-7427 号明細書に記載されているもの、及び特開昭 51-77401 号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭 53-44202 号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特

開昭 55-155355 号に記載されている、水に対する溶解度が常温において 10 重量%以下である有機溶剤とアルカリ剤と水とを含有する現像液組成物等が挙げられる。

【0043】本発明の画像記録材料を印刷版として用いる場合、上記現像液および補充液を用いて現像処理した後、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理されることが好ましい。後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0044】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（合成例 1-1）（化合物（X）の合成 a）

1- $[\alpha$ -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha$, α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン（一般式（X）において $Y^1 \sim Y^6$ がすべて水素原子である化合物）20 g を水酸化カリウム水溶液（10%）100 ml に溶解させた。この反応液にホルマリン（37%）60 ml を室温で攪拌しながら 1 時間かけて滴下した。反応液を室温にてさらに 6 時間攪拌した後、硫酸水溶液中に投入し、晶析させた。得られたペースト状沈殿をよく水洗した後、メタノール 30 ml を用いて再結晶することにより、白色粉末を得た。収量 20 g。得られた化合物は、NMR により 1- $[\alpha$ -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha$, α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンのヘキサメチロール化物（一般式（X）において $Y^1 \sim Y^6$ がすべてメチロール基である化合物）であることがわかった。逆相 HPLC（カラム：Shimpac CLC-ODS（島津製作所製）、溶媒：メタノール/水=60/40→90/10）によるヘキサメチロール化物の純度は 92% であった。

【0045】（合成例 1-2）（化合物（X）の合成 b）

合成例 1-1 のヘキサメチロール化物（一般式（X）において $Y^1 \sim Y^6$ がすべてメチロール基である化合物）

20 g をメタノール 1000 ml に加温溶解させ、濃硫酸 1 ml を加え 12 時間加熱還流した。反応液を冷却後、炭酸カリウム 2 g を加え、さらに攪拌後、濃縮し、酢酸エチル 300 ml を加え、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、白色固体を得た。収量 22 g。得られた化合物は、NMR により 1- $[\alpha$ -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha$, α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンのヘキサメトキシメチル化物（一般式（X）において $Y^1 \sim Y^6$ がすべてメトキシメチル基である化合物）であることがわかった。逆相 HPLC（カラム：Shimpac CLC-ODS（島津製作所製）、溶媒：メタノール/水=60/40→90/10）によるヘキサメトキシメチル化物の純度は 90% であった。

【0046】（合成例 1-3）（化合物（X）の合成 c）

合成例 1-1 のヘキサメチロール化物（一般式（X）において $Y^1 \sim Y^6$ がすべてメチロール基である化合物）20 g をエタノール 1000 ml に加温溶解させ、濃硫酸 1 ml を加え 12 時間加熱還流した。反応液を冷却後、炭酸カリウム 2 g を加え、さらに攪拌後、濃縮し、酢酸エチル 300 ml を加え、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、無色油状物を得た。収量 22 g。逆相 HPLC（カラム：Shimpac CLC-ODS（島津製作所製）、溶媒：メタノール/水=60/40→90/10）によるヘキサエトキシメチル化物（一般式（X）において $Y^1 \sim Y^6$ がすべてエトキシメチル基である化合物）の純度は 70% であった。

【0047】（合成例 1-4）（化合物（X）の合成 d）

合成例 1-1 のヘキサメチロール化物（一般式（X）において $Y^1 \sim Y^6$ がすべてメチロール基である化合物）20 g を 1-メトキシ-2-プロパノール 200 ml に加温溶解させ、濃硫酸 1 ml を加え 12 時間加熱還流した。反応液を冷却後、炭酸カリウム 2 g を加え、さらに攪拌後、濃縮し、酢酸エチル 300 ml を加え、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、無色油状物を得た。収量 23 g。逆相 HPLC（カラム：Shimpac CLC-ODS（島津製作所製）、溶媒：メタノール/水=60/40→90/10）によるヘキサエーテル化物（一般式（X）において $Y^1 \sim Y^6$ がすべて 2-メトキシ-1-メチルエトキシメチル基である化合物）の含有率は 55% であった。

【0048】（合成例 1-5）（化合物（X）の合成 e）

合成例 1-1 のヘキサメチロール化物（一般式（X）において $Y^1 \sim Y^6$ がすべてメチロール基である化合物）20 g を塩化メチレン 100 ml に溶解させ、塩化アセチル 10 ml を加え 25℃ で 12 時間攪拌した。反応液を水洗、乾燥後、溶媒を留去し、無色油状物を得た。収量 21 g。得られた化合物は、NMR により 1- $[\alpha$ -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-

[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンのヘキサキスアセトキシメチル化物(一般式(X))において $Y^1 \sim Y^6$ がすべてアセトキシメチル基である化合物)であることがわかった。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40 \rightarrow 90/10)によるヘキサキスアセトキシメチル化物の純度は85%であった。

【0049】(合成例2-1)(化合物(XI)の合成 a)

α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン(一般式(XI))において $Y^1 \sim Y^6$ がすべて水素原子である化合物) 17.3gを水酸化ナトリウム水溶液(10%) 60gに溶解させた。この反応液にメタノール15gを添加した後、ホルマリン(37%) 30gを滴下した。滴下終了後、反応液を40℃に加温して、さらに12時間反応させた後、反応液を酢酸水溶液に晶析して、白色固体を得た。得られた白色固体をよく水洗した後、室温下減圧乾燥した。収量20g。得られた化合物は、NMRにより α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンのヘキサメチロール化物(一般式(XI))において $Y^1 \sim Y^6$ がすべてメチロール基である化合物)であることがわかった。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40 \rightarrow 90/10)によるヘキサメチロール化物の純度は90%であった。

【0050】(合成例2-2)(化合物(XI)の合成 b)

合成例2-1のヘキサメチロール化物(一般式(XI))において $Y^1 \sim Y^6$ がすべてメチロール基である化合物) 20gをメタノール1000mlに加温溶解させ、濃硫酸1mlを加え9時間加熱還流した。反応液を冷却後、炭酸カリウム2gを加え、さらに攪拌後、濃縮し、酢酸エチル300mlを加え、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、無色油状物を得た。収量22g。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40 \rightarrow 90/10)によるヘキサキスエトキシメチル化物(一般式(XI))において $Y^1 \sim Y^6$ がすべてエトキシメチル基である化合物)の純度は83%であった。

【0051】(合成例3-1)(化合物(XII)の合成 a)

α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン(一般式(XII))において $Y^1 \sim Y^8$ がすべて水素原子である化合物) 10gを水酸化ナトリウム水溶液(15%) 25mlに溶解させた。この反応液にメタノール15mlを添加した後、ホルマリン(37%) 20gを滴下した。滴下終了後、反応液を40℃に加温して、さらに12時間反応させた後、酢酸水溶液に

晶析した。得られた固体をよく水洗した後、酢酸エチル100mlでリスラリーして白色粉末を得た。収量11.4g得られた化合物は、NMRにより α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジメチルベンゼンのオクタメチロール化物(一般式(XII))において $Y^1 \sim Y^8$ がすべてメチロール基である化合物)であることがわかった。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40 \rightarrow 90/10)によるオクタメチロール化物の純度は95%であった。

【0052】(合成例3-2)(化合物(XII)の合成 b)

合成例3-1のオクタメチロール化物(一般式(XII))において $Y^1 \sim Y^8$ がすべてメチロール基である化合物) 20gをメタノール1000mlに加温溶解させ、濃硫酸1mlを加え10時間加熱還流した。反応液を冷却後、炭酸カリウム2gを加え、さらに攪拌後、濃縮し、酢酸エチル300mlを加え、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、淡黄色油状物を得た。収量21g。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40 \rightarrow 90/10)によるオクタキスエトキシメチル化物(一般式(XVI))において $Y^1 \sim Y^8$ がすべてエトキシメチル基である化合物)の純度は87%であった。

【0053】(合成例3-3)(化合物(XII)の合成 c)

合成例3-1のオクタメチロール化物(一般式(XII))において $Y^1 \sim Y^8$ がすべてメチロール基である化合物) 20gをエタノール800mlに加温溶解させ、濃硫酸1mlを加え12時間加熱還流した。反応液を冷却後、炭酸カリウム2gを加え、さらに攪拌後、濃縮し、酢酸エチル300mlを加え、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、無色油状物を得た。収量23g。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40 \rightarrow 90/10)によるオクタキスエトキシメチル化物(一般式(XII))において $Y^1 \sim Y^8$ がすべてエトキシメチル基である化合物)の純度は72%であった。

【0054】(合成例3-4)(化合物(XII)の合成 d)

合成例3-1のオクタメチロール化物(一般式(XII))において $Y^1 \sim Y^8$ がすべてメチロール基である化合物) 20gを塩化メチレン100mlに溶解させ、塩化アセチル10mlを加え25℃で12時間攪拌した。反応液を水洗、乾燥後、溶媒を留去し、無色油状物を得た。収量22g。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40 \rightarrow 90/10)によるオクタキスアセトキシメチル化物(一般式(XII))において $Y^1 \sim Y^8$ がすべてアセトキシメチル基である化合物)の純度は75%であった。

【0055】(合成例4-1) (化合物(XIII)の合成a)

1, 3, 3, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-ペンタン(一般式(XIII)において $Y^1 \sim Y^8$ がすべて水素原子である化合物) 11gを水酸化ナトリウム水溶液(10%) 40gに溶解させた。この反応液にメタノール10gを添加した後、ホルマリン(37%) 20gを滴下した。滴下終了後、反応液を40℃に加温して、さらに12時間反応させた後、酢酸水溶液に晶析して白色の粘ちような固体を得た。得られた固体をよく水洗した後、室温下減圧乾燥した。収量13.6g。得られた化合物は、NMRにより1, 3, 3, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-ペンタンのオクタメチロール化物(一般式(XIII)において $Y^1 \sim Y^8$ がすべてメチロール基である化合物)であることがわかった。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40→90/10)によるオクタメチロール化物の純度は93%であった。

【0056】(合成例4-2) (化合物(XIII)の合成b)

合成例4-1のオクタメチロール化物(一般式(XIII)において $Y^1 \sim Y^8$ がすべてメチロール基である化合物) 20gをメタノール1000mlに加温溶解させ、濃硫酸1mlを加え10時間加熱還流した。反応液を冷却後、炭酸カリウム2gを加え、さらに攪拌後、濃縮し、酢酸エチル300mlを加え、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、淡黄色油状物を得た。収量21g。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40→90/10)によるオクタキスメトキシメチル化物(一般式(XIII)において $Y^1 \sim Y^8$ がすべてメトキシメチル基である化合物)の純度は85%であった。

【0057】(合成例5-1) (化合物(XVI)の合成a)

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'', \alpha''$ -ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリエチルベンゼン(一般式(XVI)において $Y^1 \sim Y^{12}$ がすべて水素原子である化合物) 15gを水酸化ナトリウム水溶液(15%) 35mlとメタノール25mlの混合液に溶解させた。この反応液にホルマリン(37%) 33gを滴下した。滴下終了後、反応液を40℃に加温して、さらに20時間反応させた後、酢酸水溶液中に投入した。水層より、デカンテーションにより、粘性油状物を分離し、よく水*

*洗した後、室温下減圧乾燥することにより淡黄色粉末を得た。収量16.6g

得られた化合物は、NMRにより $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'', \alpha''$ -ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリエチルベンゼンのドデカメチロール化物(一般式(XVI)において $Y^1 \sim Y^{12}$ がすべてメチロール基である化合物)であることがわかった。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40→90/10)によるドデカメチロール化物の純度は80%であった。

【0058】(合成例5-2) (化合物(XVI)の合成b)

合成例5-1のドデカメチロール化物(一般式(XVI)において $Y^1 \sim Y^{12}$ がすべてメチロール基である化合物) 20gをメタノール1000mlに加温溶解させ、濃硫酸1mlを加え13時間加熱還流した。反応液を冷却後、炭酸カリウム2gを加え、さらに攪拌後、濃縮し、酢酸エチル300mlを加え、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、淡黄色油状物を得た。収量21g。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40→90/10)によるドデカキスメトキシメチル化物(一般式(XVI)において $Y^1 \sim Y^{12}$ がすべてメトキシメチル基である化合物)の純度は75%であった。

【0059】[基板の作製] 厚さ0.3ミリのアルミニウム板(材質1050)を溶剤洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用い、その表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm²で3g/m²の直流酸化被膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃、30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は10mg/m²であった。

(下塗り液)

β-アラニン	0.1g
フェニルホスホン酸	0.05g
メタノール	40g
純水	60g

【0060】[カーボンブラック分散液の作製] 下記重量比による組成物をガラスビーズにより10分間分散しカーボンブラック分散液を得た。

カーボンブラック	1 重量部
ベンジルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体 (モル比71:29、重量平均分子量7万)	1.6 重量部
シクロヘキサン	1.6 重量部
メトキシプロピルアセテート	3.8 重量部

【0061】[ネガ型平版印刷版の作製]

(実施例1~13、比較例1~4) 上記により得られた

アルミニウム板に下記感光液を塗布し、100℃で2分 *重量は2.0 g/m²であった。

間乾燥をしてネガ型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の* 【0062】

感光液

前記カーボンブラック分散液	2.4 g
フェノール誘導体	(表1に記載のとおり)
フェノール-ホルムアルデヒドノボラック	(表1に記載のとおり)
(重量平均分子量12000)	
4-(p-N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル)	0.02 g ^{*1}
アミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル)	
-S-トリアジン	
メガファックF-176(大日本インキ化学工業	0.06 g
(株)製、フッ素系界面活性剤)	
メチルエチルケトン	15 g
2-メトキシ-1-プロパノール	12 g

*1: 実施例1、2では添加せず。

【0063】

※ ※【表1】

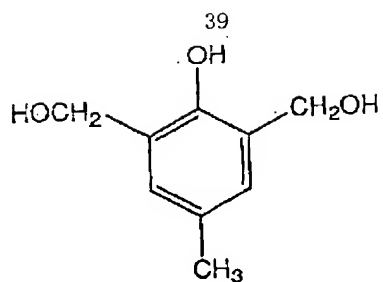
	ノボラック の使用量 (g)	フェノール誘導体		使用量(g)	印刷枚数
		一般式	合成例		
実施例1	2.10	(X)	合成例1-1の化合物	0.21	3 万枚
実施例2	2.00	(X)	合成例1-2の化合物	0.21	2.5 万枚
実施例3	2.10	(X)	合成例1-3の化合物	0.20	3 万枚
実施例4	2.05	(X)	合成例1-4の化合物	0.21	2 万枚
実施例5	2.00	(X)	合成例1-5の化合物	0.22	3.5 万枚
実施例6	2.07	(XI)	合成例2-1の化合物	0.21	3 万枚
実施例7	2.07	(XI)	合成例2-2の化合物	0.21	3 万枚
実施例8	2.11	(XII)	合成例3-1の化合物	0.21	3 万枚
実施例9	2.11	(XII)	合成例3-2の化合物	0.21	2.5 万枚
実施例10	2.10	(XII)	合成例3-3の化合物	0.21	3 万枚
実施例11	2.08	(XIII)	合成例4-1の化合物	0.21	2.5 万枚
実施例12	2.08	(XIII)	合成例4-2の化合物	0.21	2.5 万枚
実施例13	2.05	(XVI)	合成例5-1の化合物	0.20	3 万枚
比較例1	2.10	—	—	添加せず	画像形成せず
比較例2	2.09	(X)	合成例1の原料	0.20	画像形成せず
比較例3	2.12	(XXI)	—	0.22	画像形成せず
比較例4	2.10	(XXII)	—	0.22	1 万枚

【0064】 比較例2に用いた化合物は一般式(X)に 40

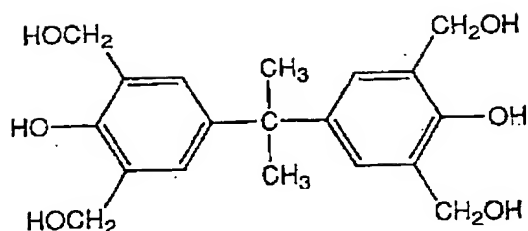
においてY¹ ~ Y⁶ がすべて水素原子である化合物であり、また、比較例3、4に用いた化合物(XXI)、(XXII)は、それぞれベンゼン核を1、2個有する下記構造のものであり、特公平1-49932号公報記載の化合物である。

【0065】

【化12】



(XXI)



(XXII)

感光液

前記カーボンブラック分散液	2.2 g
合成例 1-2 のフェノール化合物	0.25 g
下記のアルカリ可溶性樹脂	2.05 g
メガファック F-176 (大日本インキ 化学工業 (株) 製、フッ素系界面活性剤)	0.06 g
メチルエチルケトン	15 g
2-メトキシ-1-プロパノール	12 g

【0068】

30 【化13】

40

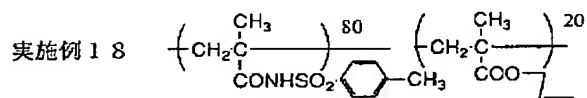
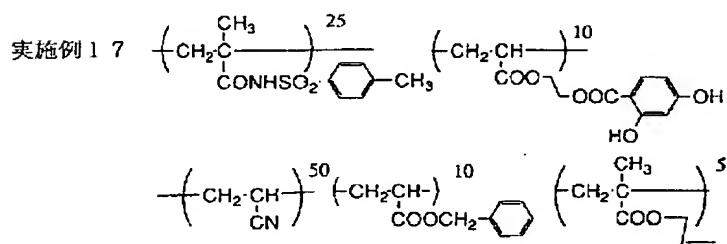
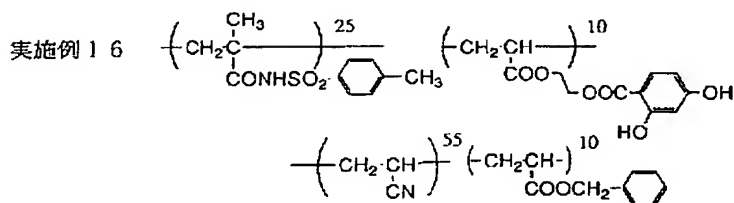
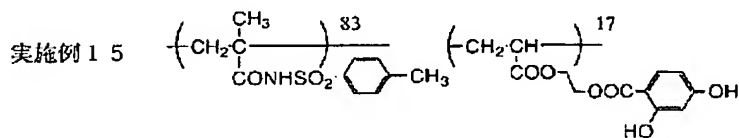
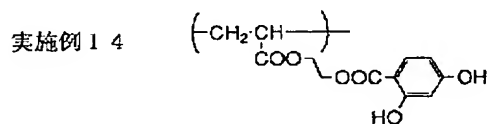
*【0066】得られたネガ型感光性平版印刷版を版面出力700mWに調節したYAGレーザで露光した後、富士写真フイルム (株) 製現像液、DP-4 (1:8)、リンス液FR-3 (1:7) を仕込んだ自動現像機を通して処理したところ、ネガ画像が得られた。この平版印刷版をハイデルSOR-KZ機で印刷した結果を表1に示した。本発明のフェノール誘導体を用いた実施例1~13においては、いずれも良好な印刷物が得られた。一方、本発明のフェノール誘導体を用いなかった比較例10においては画像形成せず、画像形成した比較例4においても印刷枚数は低かった。

【0067】(比較例5) 実施例1の感光液組成中、カーボンブラック分散液を用いなかったこと以外は実施例1と同様にして、ネガ型感光性平版印刷版を作製した。この感光性平版印刷版を、実施例1と同様に露光し現像処理を行ったところ、感光膜がすべて現像液に溶解してしまい画像は得られなかった。

(実施例14~19、比較例6~7) 実施例1~13で使用したアルミニウム板に下記感光液を塗布し、100℃で2分間乾燥してネガ型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の重量は2.0g/m²であった。

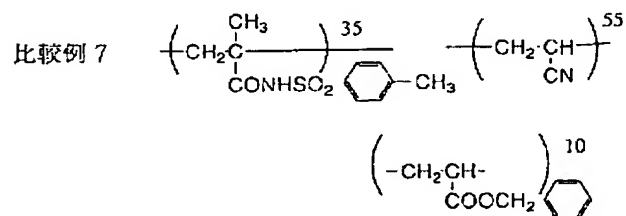
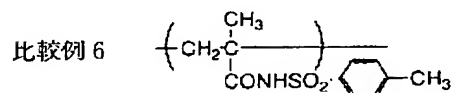
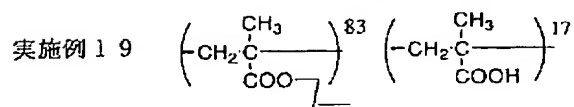
* 乾燥後の重量は2.0g/m²であった。

アルカリ可溶性樹脂



【0069】

* * 【化14】



(組成は何れもモル比)

【0070】得られたネガ型感光性平版印刷版を版面出 50 カ 700mWに調節したYAGレーザで露光した後、炭

酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムを含む水溶液で現像処理した結果、フェノール環やアリル基を有するアクリル樹脂を用いた実施例 14～19 においては、いずれもネガ画像が得られた。一方、フェノール環やアリル基を有しないアクリル樹脂を用いた比較例 6～7 においては感光膜がすべて現像液に溶解してしまい画像は得られな*

感光液

表 2 に記載の染料	0.2 g
合成例 1-2 のフェノール化合物	(表 2 に記載のとおり)
フェノール-ホルムアルデヒドノボラック (重量平均分子量 12000)	2.0 g
4-(p-N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル) アミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル) -S-トリアジン	0.02 g ^{*2}
メガファック F-176 (大日本インキ 化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)	0.06 g
メチルエチルケトン	15 g
2-メトキシ-1-プロパノール	12 g
*2 実施例 21 では添加せず。	

【0072】

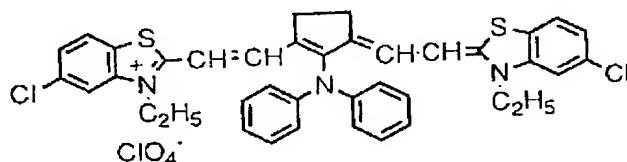
※20※【表 2】

	染料	フェノール化合物の使用量 (g)	印刷枚数
実施例 20	①	0.35	2.5 万枚
実施例 21	①	0.34	2.0 万枚
実施例 22	②	0.35	2.5 万枚
比較例 8	添加せず ^a	0.34	画像形成せず ^a
比較例 9	①	添加せず ^a	画像形成せず ^a

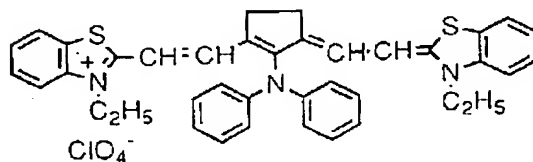
【0073】

★ ★【化 15】

染料①



染料②



【0074】得られたネガ型感光性平版印刷版を半導体レーザ(波長 825nm、スポット径: $1/e^2 = 11.9 \mu$)を用い、線速度 8m/sec で版面出力 110mW に調節し、露光した。次に実施例 1 と同様の現像処理を行ったところ、実施例 20～22 では線幅 10μ の細線が

* かった。

【0071】(実施例 20～22、比較例 8～9) 実施例 1 で用いたカーボンブラック分散液の代わりに表 2 に記載の染料を用いた感光液を、実施例 1 と同様の操作により塗布、乾燥してネガ型感光性平版印刷版を得た。

形成できた。得られた平版印刷版をハイデルベルグ社製 SOR-KZ 型印刷機で市販のインキを用いて上質紙に印刷した。結果を表 2 にあわせて示した。本発明のフェノール誘導体を染料と組み合わせて用いた実施例 20～22 においては、いずれも良好な印刷物が得られた。一

方、染料を加えなかった比較例 8、本発明のフェノール誘導体を用いなかった比較例 9 においては画像形成しなかった。

【0075】

【発明の効果】本発明のネガ型画像記録材料は、露光光源の発光波長に依存せずに記録可能であり、特に近赤外から赤外（熱線）領域の光で記録可能である。更に本発

明の記録材料は、近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザー（熱モード）を用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能であり、さらに従来の処理装置や印刷装置をそのまま利用できるヒートモード書き込み型ダイレクト製版により平版印刷版を得ることができる。